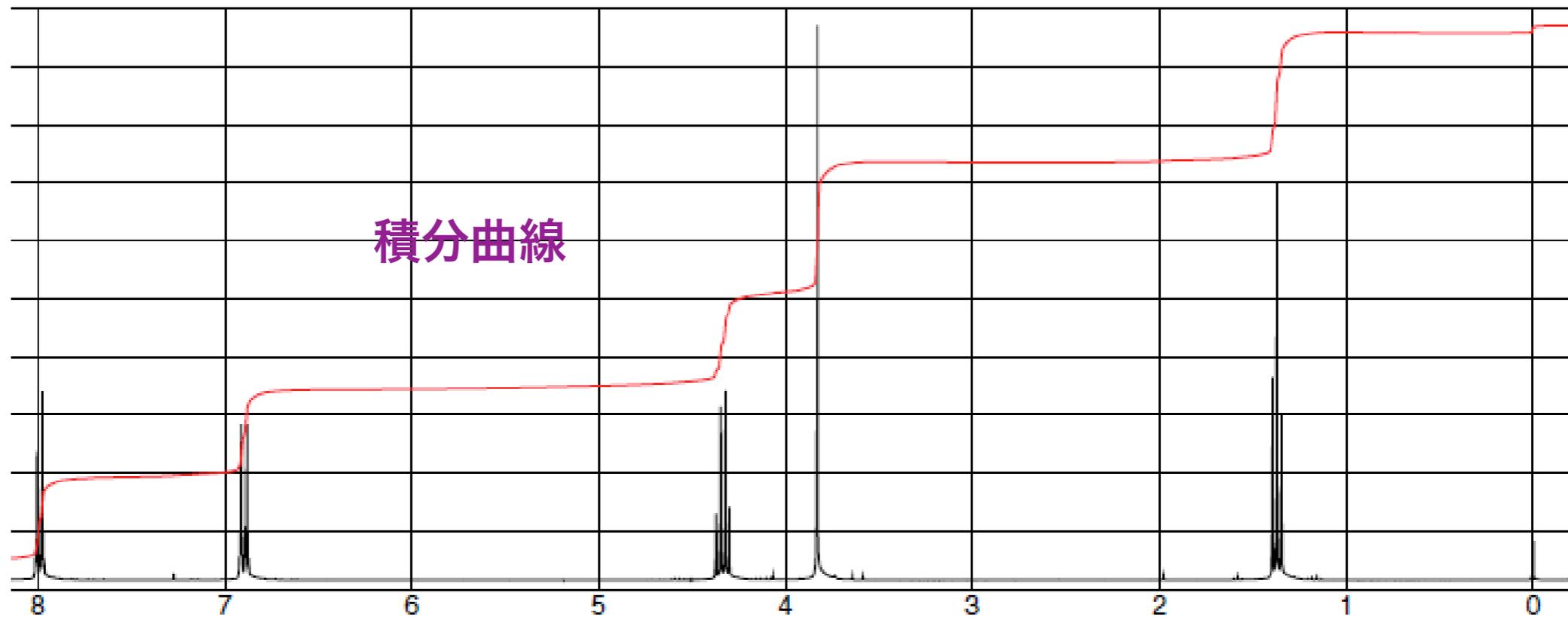


Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴分光法)

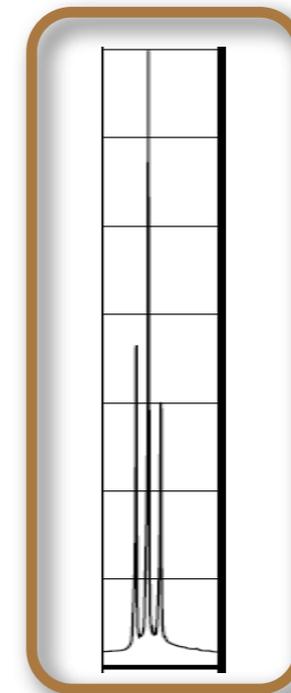
(一次元) ^1H NMR spectrum



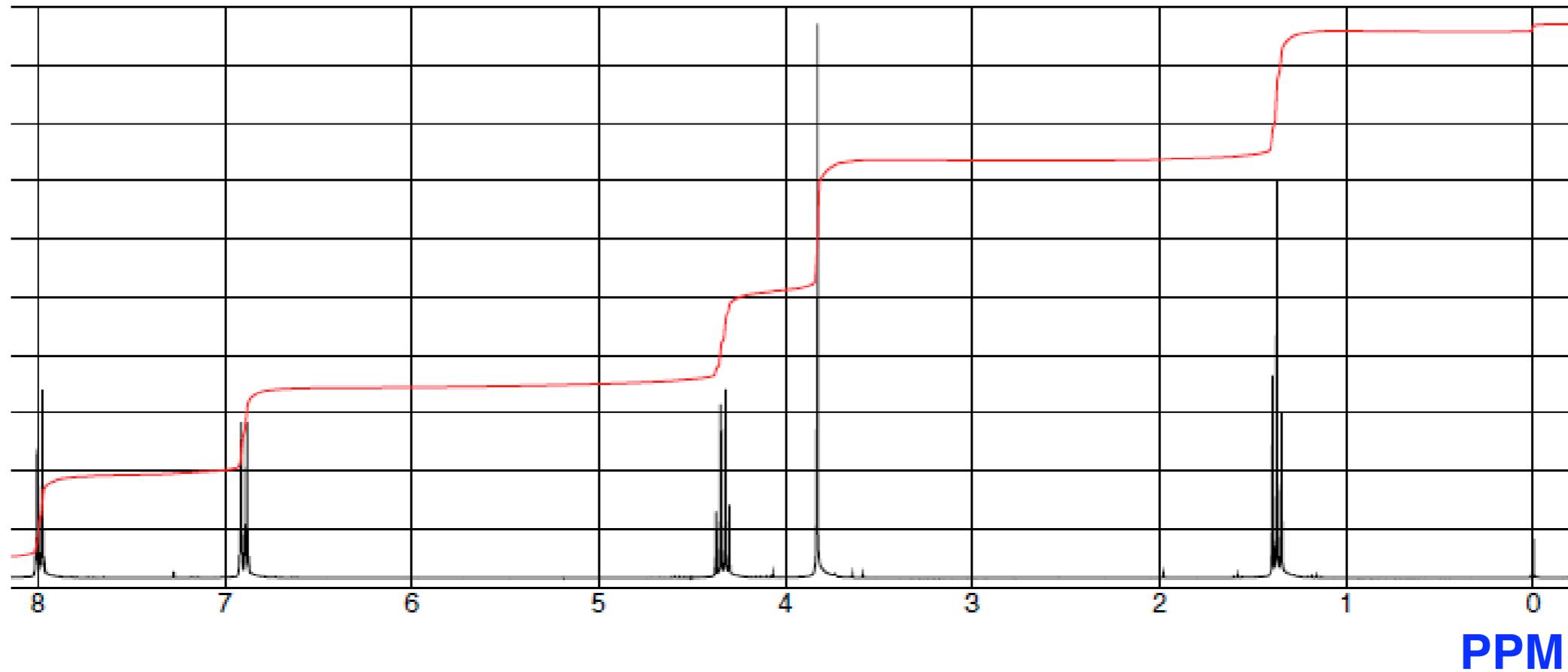
積分曲線

PPM

- ◆ **化学シフト:** ピークの位置 (横軸)
- ◆ **積分強度:** ピークの強度 (面積強度)
- ◆ **スピン結合:** ピークの形 (分裂パターン)



化学シフト

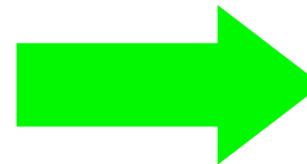
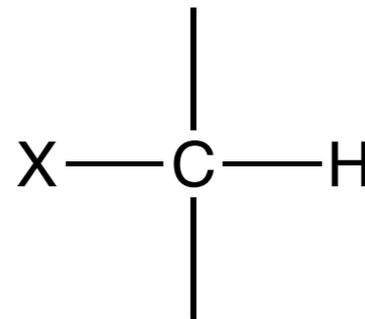
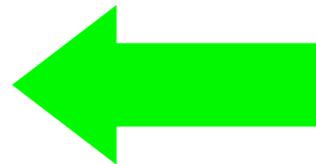


低磁場側
(高周波数側)



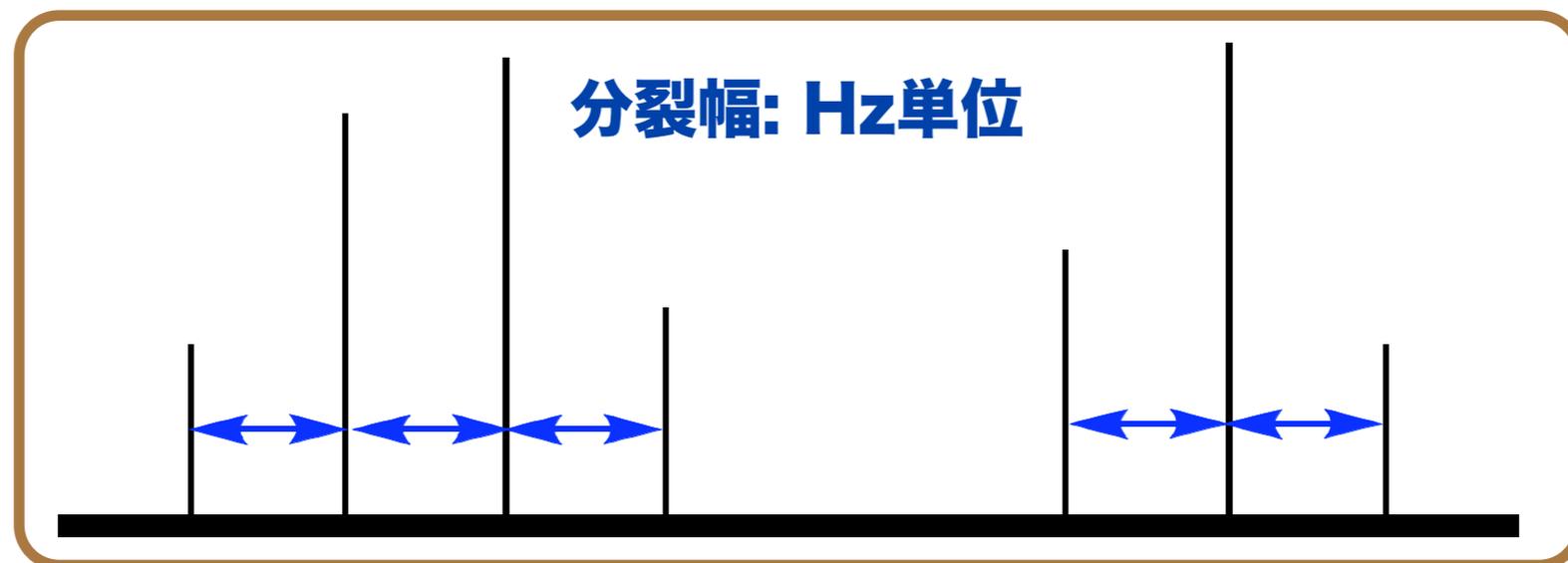
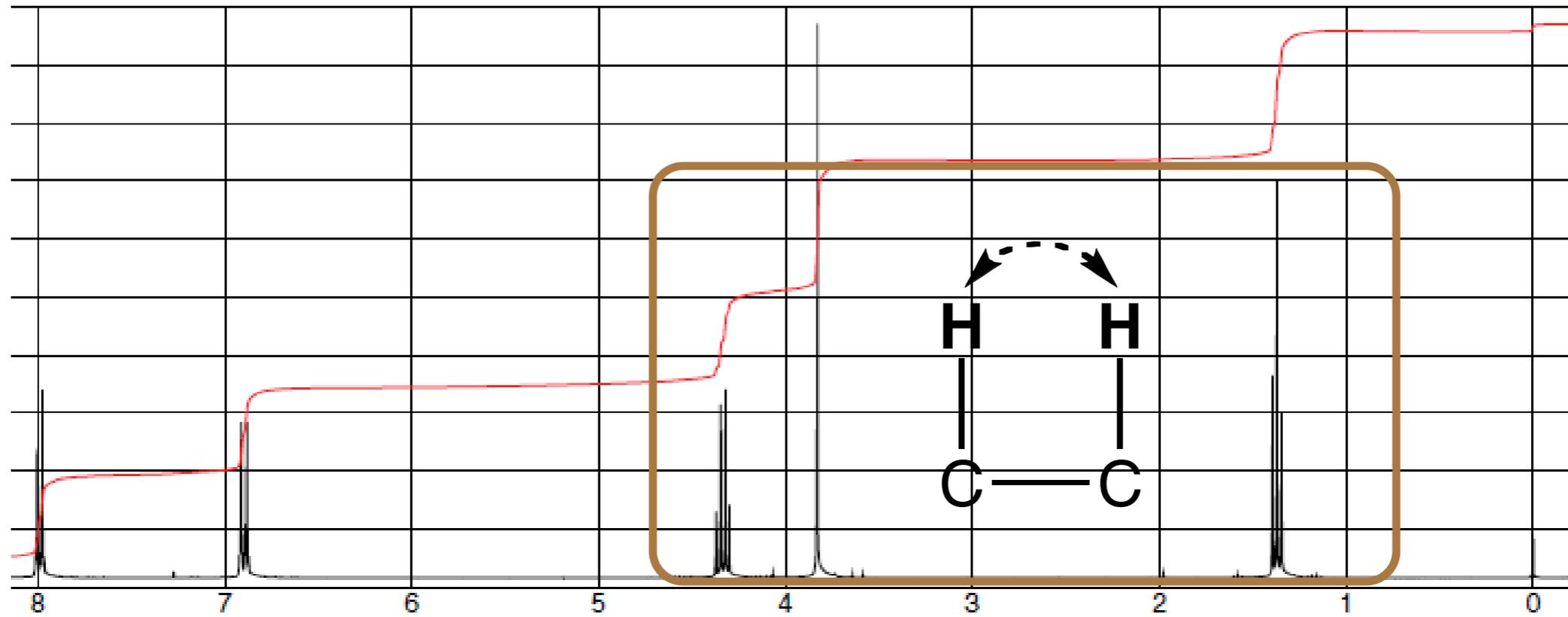
高磁場側
(低周波数側)

X: 電子吸引基

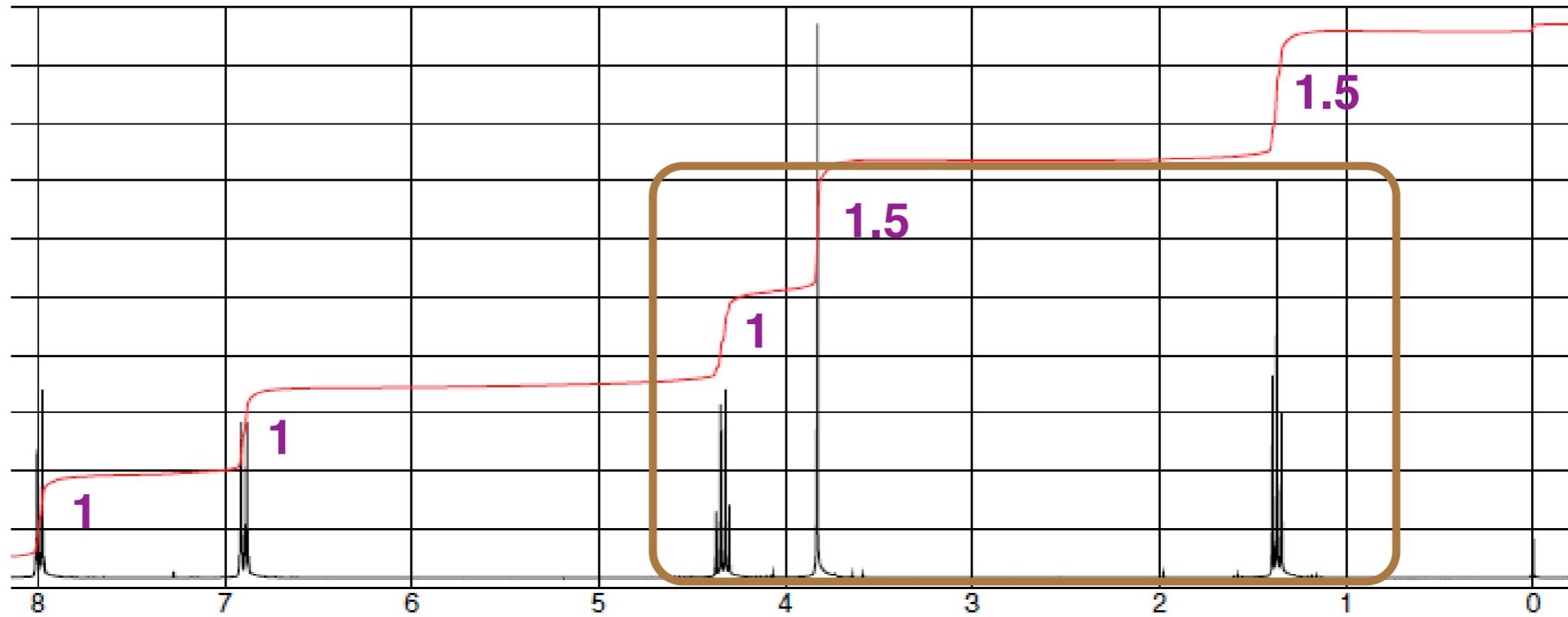


X: 電子供与基

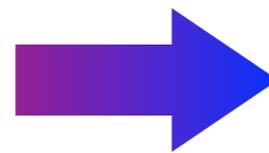
スピン結合



積分強度



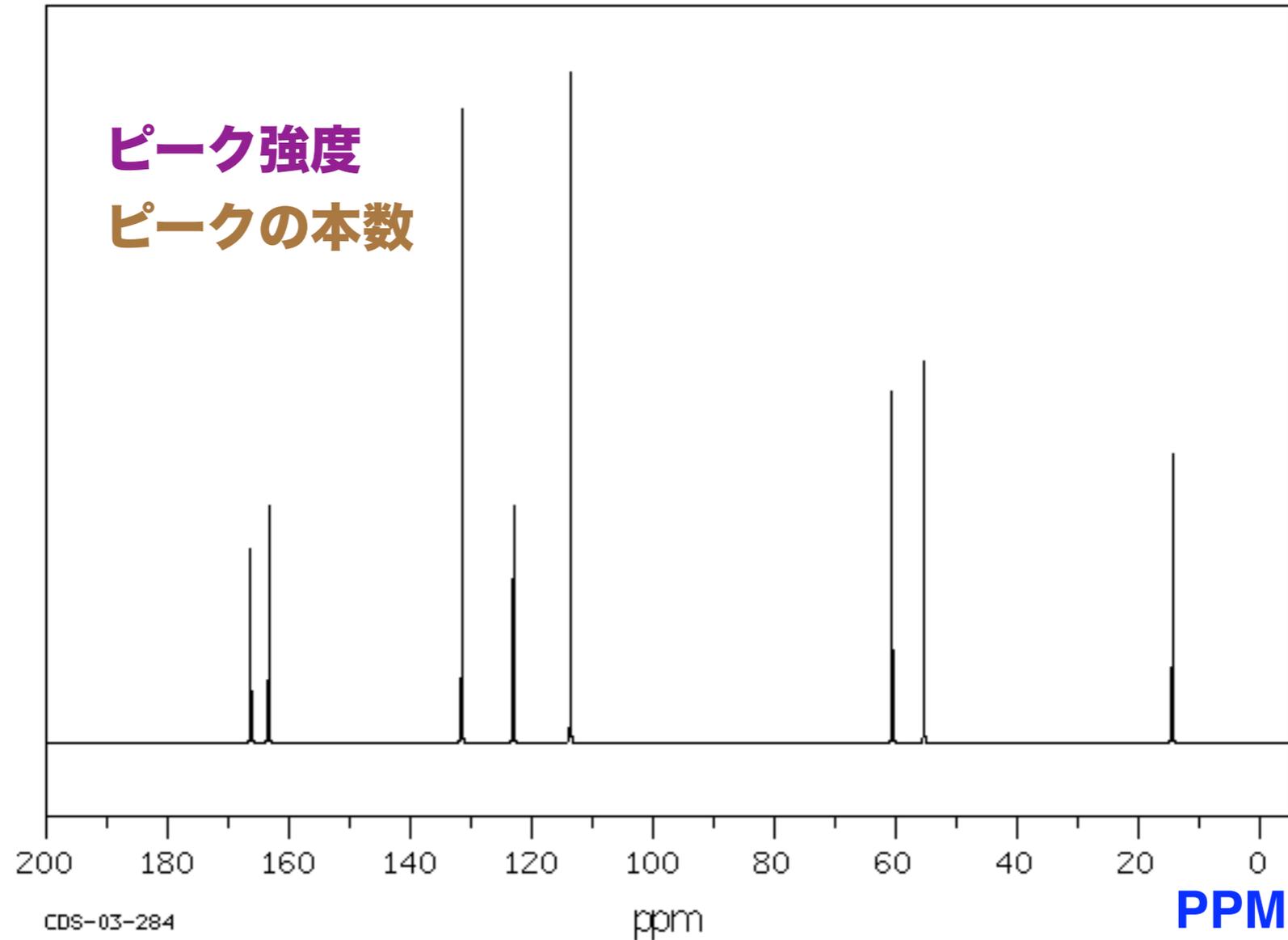
1 : 1 : 1 : 1.5 : 1.5 (積分強度比)



2 : 2 : 2 : 3 : 3 (¹H核の比)

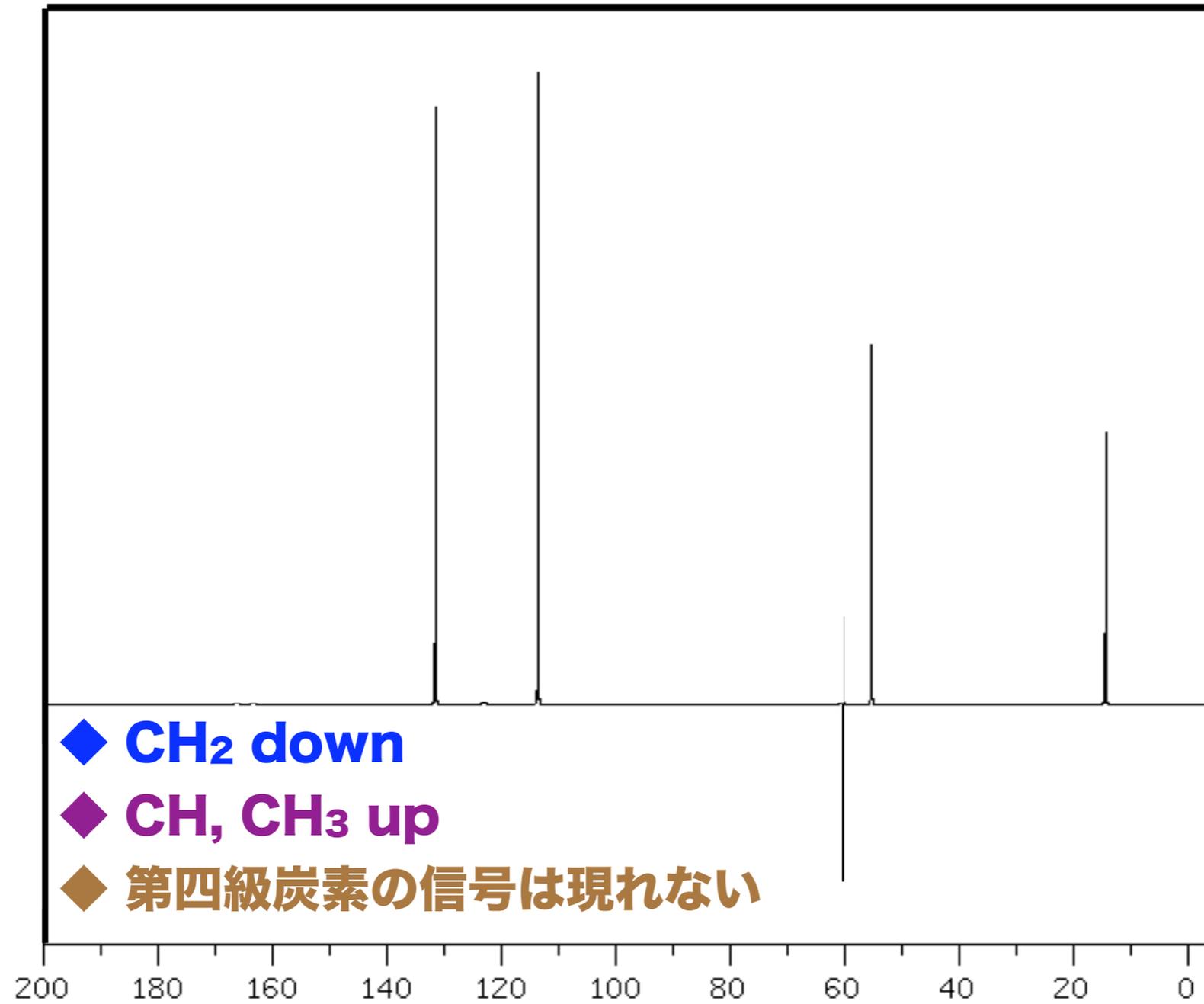
整数比

(一次元) ^{13}C NMR spectrum (BCM)

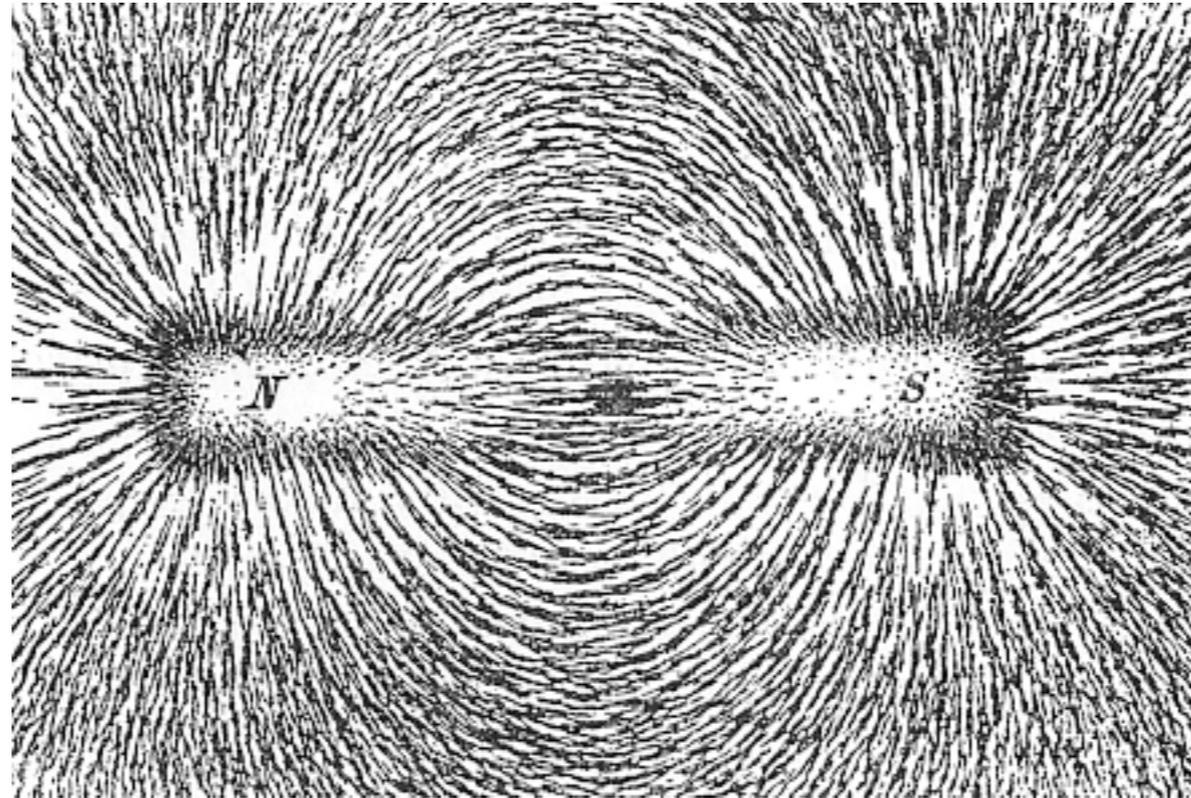


- ◆ **化学シフト:** ピークの位置 (横軸)
- ◆ **積分強度:** 通常測定では定量性はなし
- ◆ **スピン結合:** ピーク分裂はなし (BCM測定)

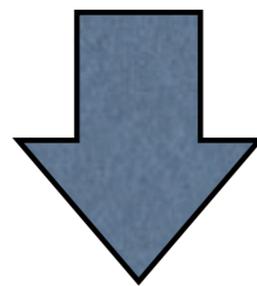
(一次元) ^{13}C NMR spectrum (DEPT)



NMRの原理



磁力線と鉄粉の向き (マクロな世界)



磁場中の原子核 (核スピン) の挙動 (量子化された世界)

核スピン

陽子数または中性子数のいずれかが奇数  NMRで観測可能



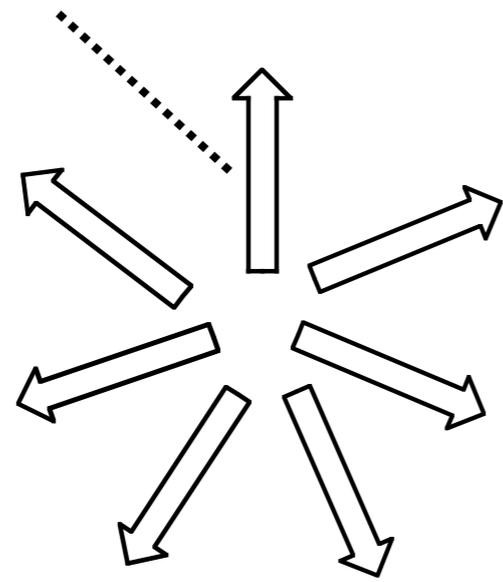
核スピン (磁気スピン) をもつ原子核

例: ^1H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ,

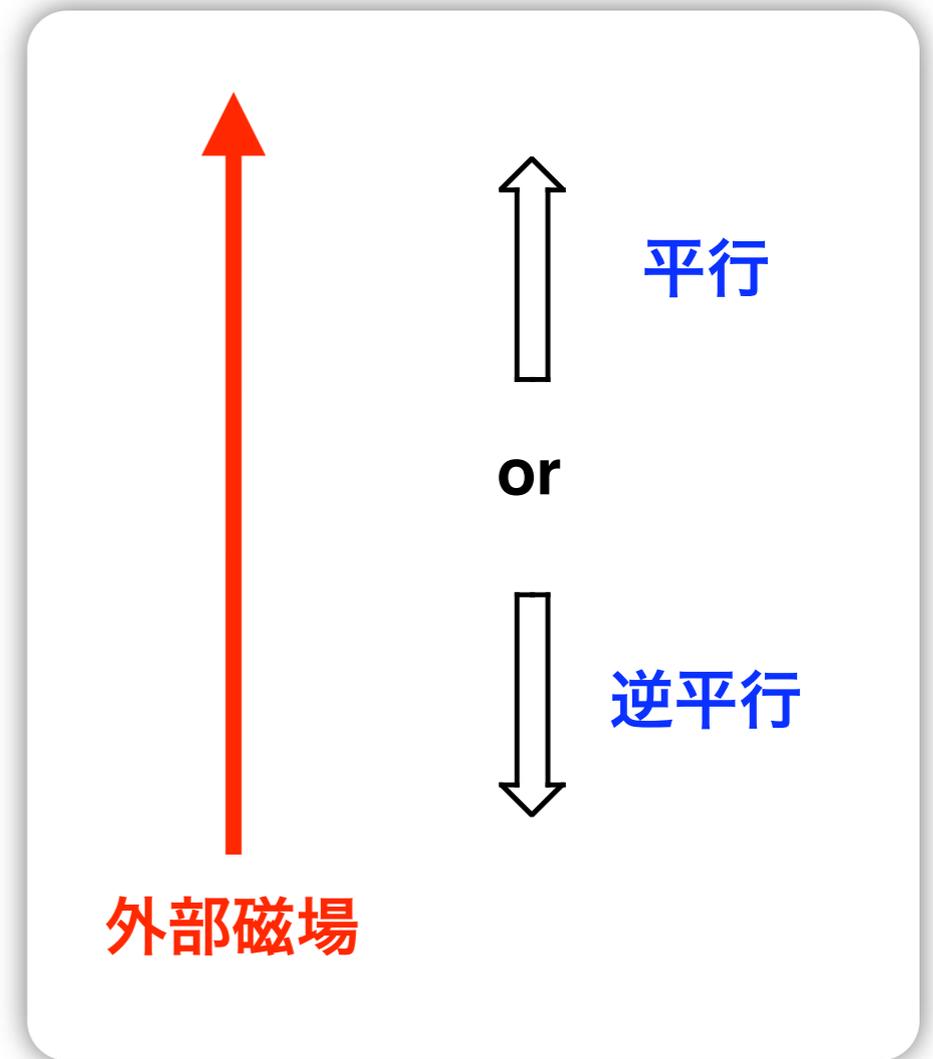
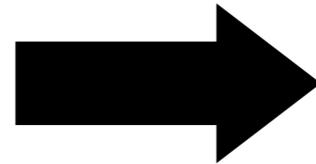
(スピン量子数: $I \neq 0$, $I = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$ 整数または半整数)

磁場中における核スピンの配向

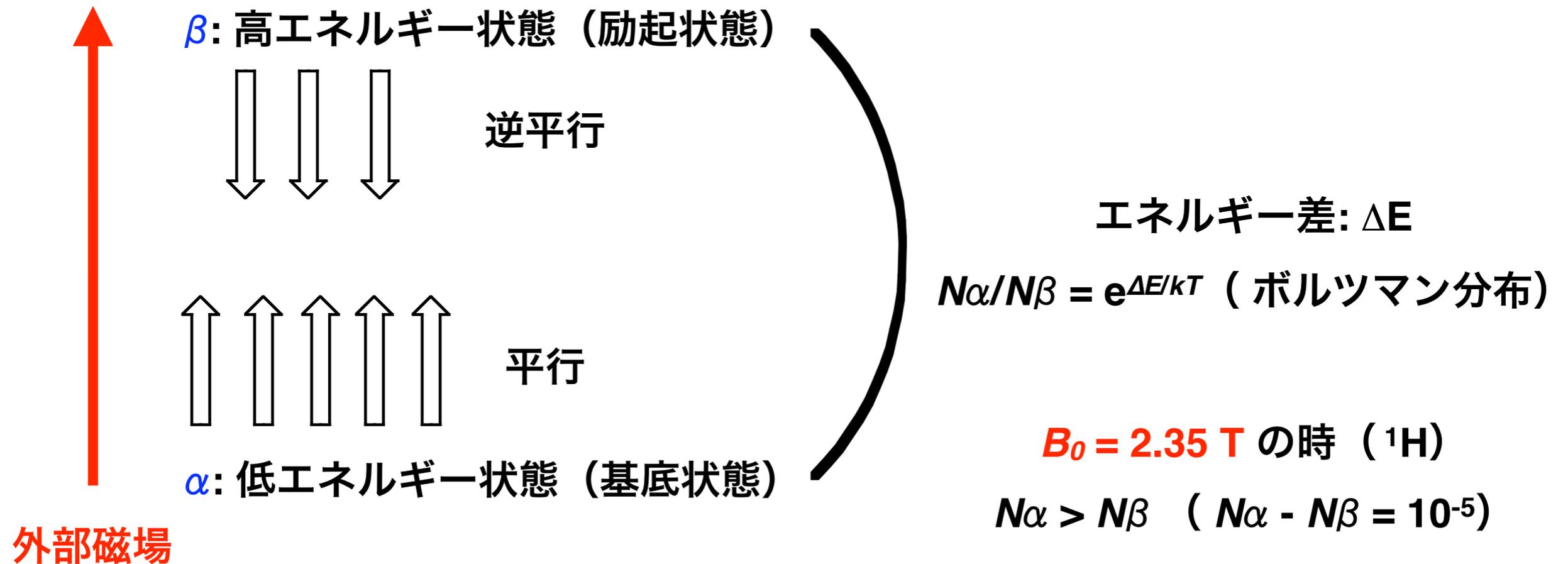
核スピン (ベクトル量)



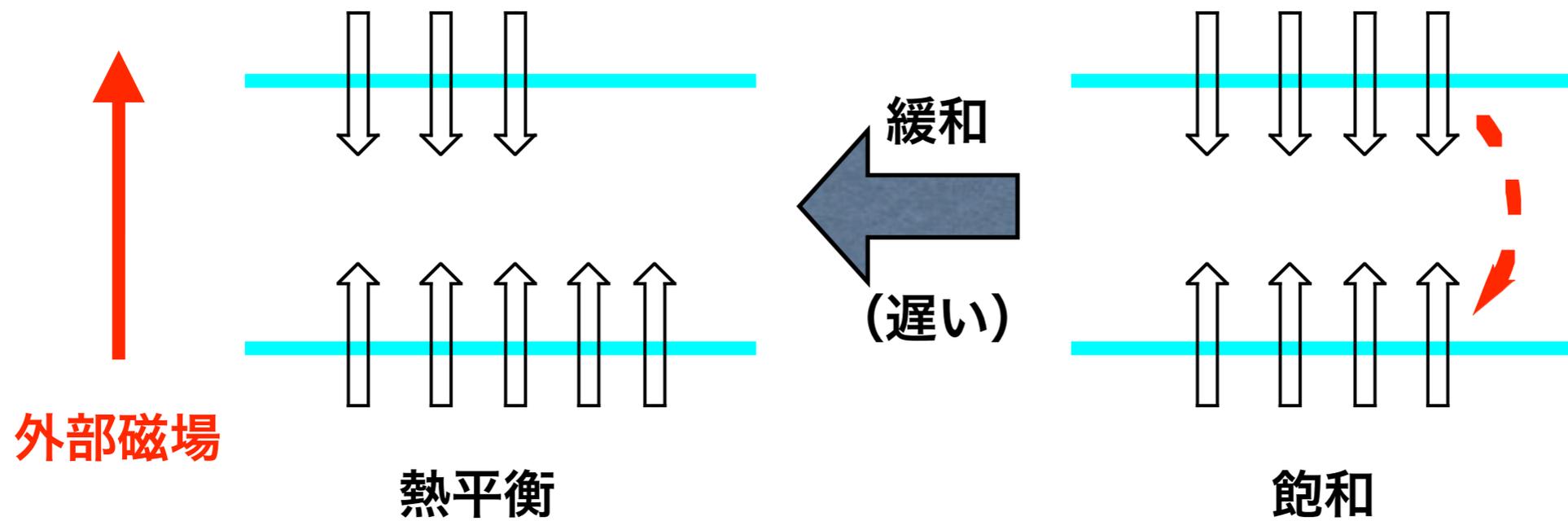
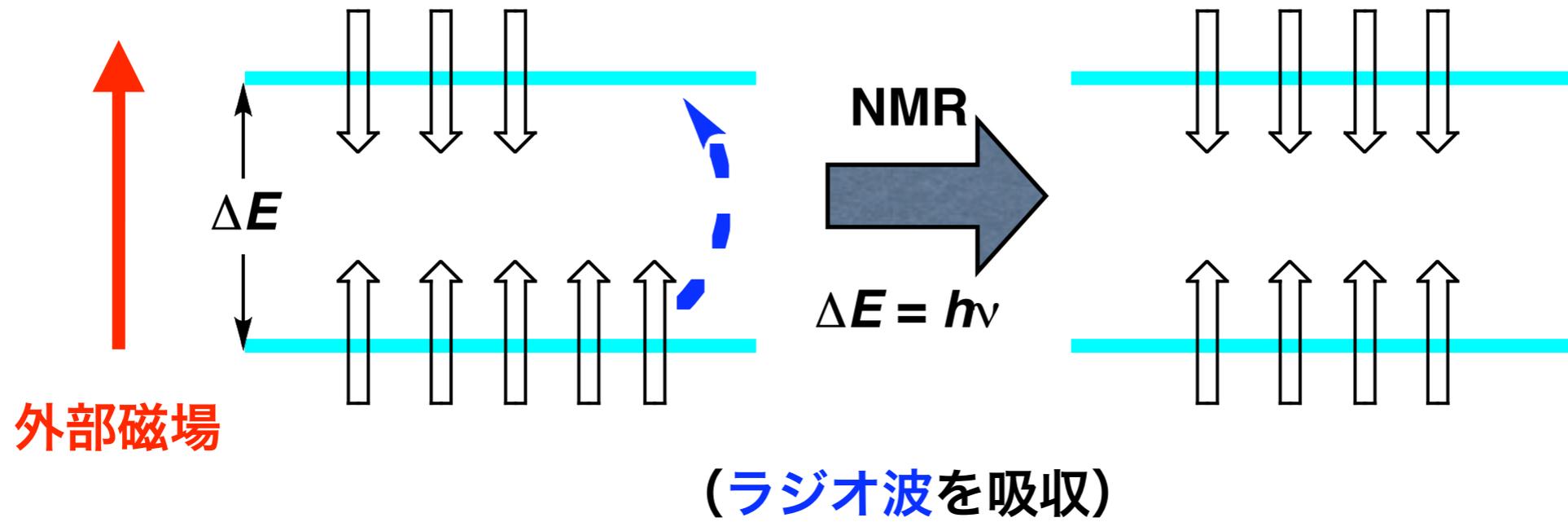
磁場なし (ランダム)



熱平衡状態におけるスピンの分布



NMRと緩和



共鳴周波数

$$\Delta E = 2\mu B_0, \quad \mu = \frac{\gamma h I}{2\pi}$$

(μ : 磁気モーメント, γ : 磁気回転比 (原子核に固有), B_0 : 外部磁場, h : プランク定数)



$I = 1/2$ (^1H , ^{13}C ,)

ラーモアの式

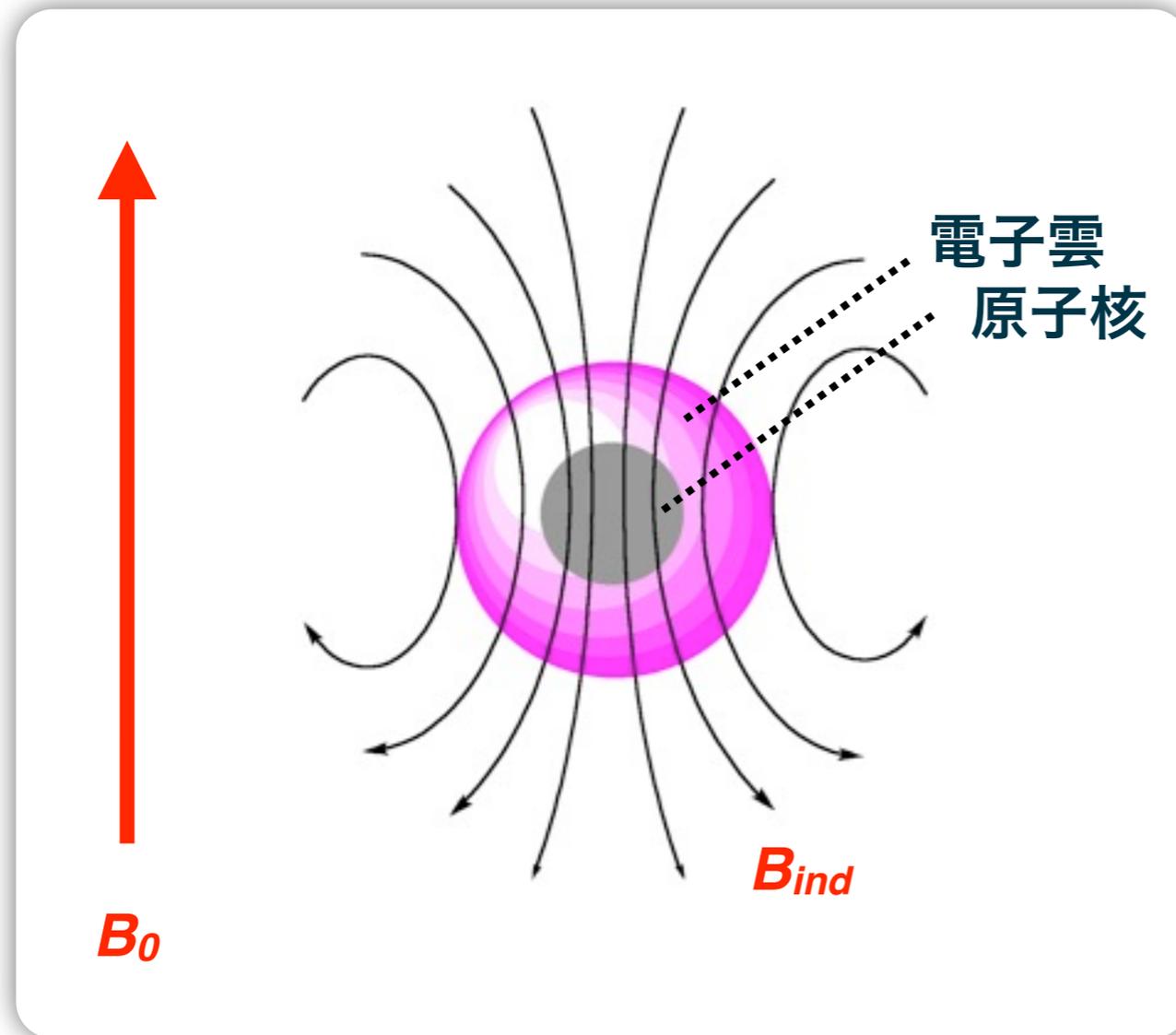
$$\nu \text{ [Hz]} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$B_0 = 2.35 \text{ T}$ の時 (^1H)

$\Delta E = 3.99 \times 10^{-2} \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$

$\nu = 100 \times 10^{-6} \text{ (Hz)}$

遮蔽効果と実効磁場



実効磁場強度: $B_{eff} = B_0 - B_{ind}$

$$B_{ind} = \sigma B_0$$

$$B_{eff} = (1 - \sigma) B_0$$

↓ ラーモアの式

$$\nu \text{ [Hz]} = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}$$

σ : 遮蔽定数

反磁性シフトと常磁性シフト

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma'$$

σ_{dia} : 原子核近傍の電子雲による反磁性効果
(置換基の電気陰性度に依存)

σ_{para} : 結合に関与しているp軌道の励磁による常磁性効果
($1/\Delta E$, p軌道の電子密度, $1/r^3$)

σ' : 近傍官能基による遮蔽効果
(磁気異方性効果)

化学シフトの標準化

観測核の共鳴周波数 (Hz)

基準物質の共鳴周波数 (Hz)

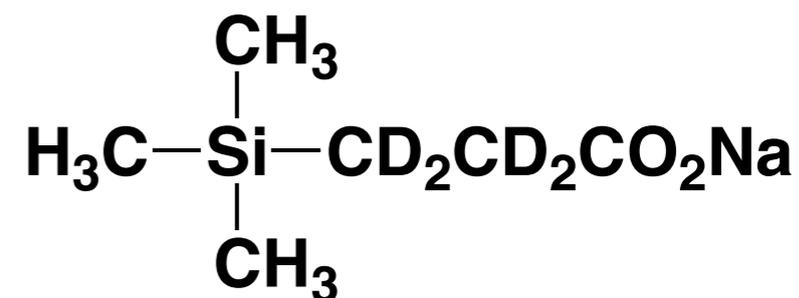
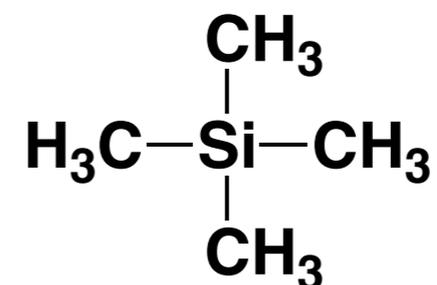
$$\frac{\nu_{\chi} - \nu_{\text{standard}}}{\nu} = \frac{\Delta\nu}{\nu} \text{ [ppm]}$$

(parts per million)

装置周波数 (MHz)

標準物質

1. 溶解度が大きい
2. 安定 (反応性小)
3. 揮発性が高い (容易に除去可)
4. サンプルの信号と重なりにくい
5. ピークが単純 (singlet) かつ十分な強度



NMR装置 (300 MHz)



NMR装置 (920 MHz)



代表的な測定溶媒

deuterated solvent	formula	mp (°C)	bp (°C)	δ_H	δ_C (multiplicity)
acetone	$(CD_3)_2CO$	-95	56	2.04	29.3 (7) 206.3
acetonitrile	CD_3CN	-45	82	1.93	1.3 (7) 117.7
benzene	C_6D_6	6	80	7.27	128.0 8(3)
chloroform	$CDCl_3$	-64	61	7.24	77.0 (3)
dichloromethane	CD_2Cl_2	-97	40	5.32	53.5 (5)
dimethylsulfoxide	$(CD_3)_2SO$	-19	189	2.49	39.7 (7)
methanol	CD_3OD	-98	64	3.35	49.3 (7)
		-42		4.78	
pyridine	C_6D_5N	0	115	7.19	125.3 (3)
				7.55	135.5 (3)
				8.71	149.5 (3)
water	D_2O		100	4.65	—

電子効果



X = F: 4.30, 1.68, 0.97

X = Cl: 3.30, 1.61, 0.89

